

cis-OOSOのマイクロ波分光

¹東大院総合, ²国立交通大

○中島正和¹, 遠藤泰樹²

FTMW spectroscopy of *cis*-OOSO

○Masakazu Nakajima¹, Yasuki Endo²

¹ Department of Basic Science, The University of Tokyo, Japan

² Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University, Taiwan

【Abstract】 Pure rotational transitions of the singlet *cis*-OOSO molecule, an isomer of SO₃ (*D*_{3h}), were observed by Fourier-transform microwave spectroscopy in a discharge supersonic jet of a SO₂/O₂ mixture diluted in Ar buffer gas. The rotational constants of the molecule and its ³⁴S-isotopologue were experimentally determined. The calculated inertial defect shows a small positive value, indicating that the molecule has a planar geometry.

【序】 酸素と硫黄から成る化合物には様々な異性体の存在が示唆されている[1]. 正三角形型 (*D*_{3h}) の最安定構造を持つ SO₃ 分子も例外ではなく, 密度汎関数を用いた理論計算によれば最安定構造の他にも鎖状や環状の異性体が少なくとも4つは安定に存在し, そのうち鎖状の *cis*-OOSO が Ar マトリックス中での赤外分光で同定されている[2]. 鎖状 OOSO はエアロゾル生成や酸性雨の原因となる SO₃ の異性体であり, SO(*X*³Σ⁻) と O₂(*X*³Σ_g⁻) の衝突で生成する中間体でもある[3]ことから, 大気化学的にも興味深い短寿命分子である. 今回我々はマイクロ波分光を用い, 気相中で *cis*-OOSO を観測したので報告する.

【理論計算】 CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ レベルの分子軌道計算で一重項 *cis*-OOSO の構造最適化をしたところ, Table 1 のような結合長と結合角を持つ平面構造となった.

Table 1 には同レベルの計算から見積もった永久双極子モーメントの大きさも示している. DFT 計算からは *trans*-OOSO の存在も報告されている[2]が, 今回の計算レベルでは *trans* 異性体に対応するポテンシャル極小は存在しなかった.

【実験】 SO₂ と O₂ をそれぞれ 0.2% と 1% で Ar に希釈した混合ガスを, パルス・ノズルから真空チェンバー中に噴出すると同時にパルス放電することで, 超音速ジェット中に *cis*-OOSO を生成した. 純回転遷移の測定には Balle-Flygare 型のフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法, および FTMW 分光器を利用したマイクロ波-マイクロ波二重共鳴分光法を用いた.

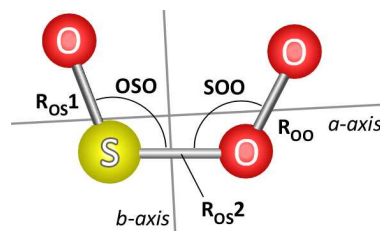


Fig. 1. Structure of *cis*-OOSO.

Table 1. *Ab initio* equilibrium structure, corresponding rotational constants, and permanent dipole moment of *cis*-OOSO.^a

$R_{Os1} / \text{\AA}$	1.443	
$R_{Os2} / \text{\AA}$	1.627	
$R_{Oo} / \text{\AA}$	1.330	
OSO / deg.	111.14	
SOO / deg.	116.74	
$ \mu_a / \text{debye}$	1.844	
$ \mu_b / \text{debye}$	2.345	
$ \mu_c / \text{debye}$	(0)	
	<i>cis</i> -OO ³² SO	<i>cis</i> -OO ³⁴ SO
A^b / MHz	16459	16244
B^b / MHz	5578	5519
C^b / MHz	4166	4120

^a CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ

^b Rotational constants at the equilibrium geometry.

【結果・考察】 理論計算から得られた平衡構造から *cis*-OOSO の回転定数を計算し、純回転遷移周波数を予測することで、9本の *a*-type 遷移と12本の *b*-type 遷移を観測した。*cis*-OOSO は一重項で核スピンを持たない分子であるため、スペクトルには微細・超微細構造が観測されない。また、*cis*-OO³⁴SO の純回転遷移についても自然存在比で観測が可能であった。実験から得られた遷移周波数を非対称コマのハミルトニアン (Watson's *A*-reduced form) を用いて解析し、*cis*-OOSO の回転定数と遠心力ひずみ定数を Table 2 のように決定した。回転定数の実験値から計算した慣性欠損の大きさは+0.2 uÅ²程度であり、分子軌道計算から予測される平面構造と矛盾しない。

一重項の SO₃ では、部分的に環状の構造を持つ O-cyclic-SO₂ 異性体が *cis*-OOSO よりも安定な構造であると予測される (Fig. 2 参照)。以前報告されている SO₃ のエネルギー・ダイアグラム[3]に依れば、SO + O₂ の反応で最初に生成する中間体は鎖状 OOSO であり、一重項ポテンシャル上では *cis*-OOSO から O-cyclic-SO₂ への異性化には大きな活性化エネルギーを要するが、*trans*-体からはほとんど障壁なく O-cyclic-SO₂ へと異性化する。今回観測した *cis*-OOSO が SO + O₂ の会合反応で生成していると仮定した場合、放電ジェット中には *trans*-OOSO 経由で生成する O-cyclic-SO₂ が生成していても不思議ではない。そこで、*cis*-OOSO と同様の方法で O-cyclic-SO₂ の純回転遷移周波数を予測し、この予測値を中心として±300 MHz の周波数範囲を探索したが、O-cyclic-SO₂ に起因すると思われる遷移は観測されなかった。今回の研究で用いた生成系では *cis*-OOSO が SO + O₂ 以外の反応で生成している、もしくは *trans*-OOSO から O-cyclic-SO₂ へと異性化する (あるいは SO + O₂ の反応で *trans*-OOSO が生成する) 経路には大きな障壁が存在する可能性が示唆される。

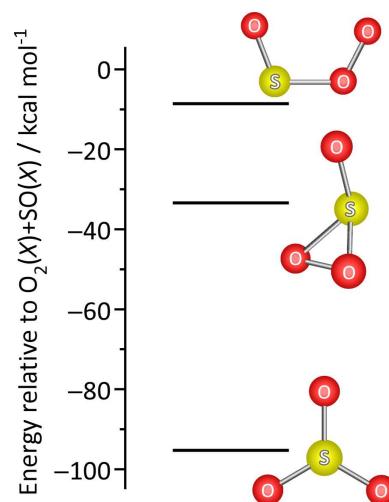


Fig. 2. Energy diagram of singlet SO₃. (CCSDT-F12a/aVTZ).

Table 2. Rotational constants of *cis*-OO³²SO and *cis*-OO³⁴SO.

	<i>cis</i> -OO ³² SO		<i>cis</i> -OO ³⁴ SO	
<i>A</i> / MHz	16421.7858(26)	[16459] ^a	16206.6257(83)	[16244] ^a
<i>B</i> / MHz	5536.8778(31)	[5578] ^a	5477.7105(30)	[5519] ^a
<i>C</i> / MHz	4133.5982(30)	[4166] ^a	4086.9314(29)	[4120] ^a
Δ _{<i>J</i>} / kHz	5.699(51)		5.699(<i>fixed</i>)	
Δ _{<i>JK</i>} / kHz	-21.05(34)		-21.05(<i>fixed</i>)	
Δ _{<i>K</i>} / kHz	69.08(45)		69.08(<i>fixed</i>)	
δ _{<i>J</i>} / kHz	1.862(14)		1.862(<i>fixed</i>)	
δ _{<i>K</i>} / kHz	11.3(16)		11.3(<i>fixed</i>)	
obs. lines	21		4	
σ _{<i>fit</i>} / kHz	3.7		7.8	
Δ <i>I</i> ^b / uÅ ²	+0.211		+0.213	

^a *Ab initio* equilibrium value.

^b Inertial defect.

【参考文献】

- [1] 例えば C. J. Marsden and B. J. Smith, Chem. Phys. **141**, 335 (1990).
- [2] S.-H. Jou, M.-Y. Shen, C.-H. Yu, and Y.-P. Lee, J. Chem. Phys. **104**, 5745 (1996).
- [3] A. R. Whitehill, B. Jiang, H. Guo, and S. Ono, Atmos. Chem. Phys. **15**, 1843 (2015).